

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.  
H01J 29/88

(11) 공개번호 특2002-0009509  
(43) 공개일자 2002년02월01일

(21) 출원번호	10-2001-0044836
(22) 출원일자	2001년07월25일
(30) 우선권주장	JP-P-2000-00224500 2000년07월25일 일본(JP)
(71) 출원인	스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키키가이샤 아오야기 모리키 일본 도쿄도 미나토구 신바시 5초메 11-3
(72) 발명자	토후쿠,아쓰시 일본,272-0835치바-켄,미찌가와-시,나카코쿠분3-초메,18-5,스미토모긴조쿠고 잔가부시키키가이샤중앙연구소내 유키노부,마사야 일본,272-0835치바-켄,미찌가와-시,나카코쿠분3-초메,18-5,스미토모긴조쿠고 잔가부시키키가이샤중앙연구소내
(74) 대리인	미찰, 미인실, 염승윤

심사청구 : 없음

(54) 투명 도전성 기재와 이의 제조방법 및 상기 제조방법에 이용되는 투명 코팅층 형성용 도포액과 투  
명 도전성기재가 적용된 표시장치

요약

본 발명은 대전 방지 또는 전계 쉴드와 반사 방지의 기능을 갖고, 투명 2층막의 스크래치 강도에 우수하  
고 또한 제조 비용도 저감도 꾀할 수 있는 투명 도전성 기재와 그 제조방법 및 상기 제조방법에 이용되는  
투명 코팅층 형성용 도포액과 이 투명 도전성 기재가 적용된 표시장치를 제공한다. 본 발명에 따른 투명  
도전성 기재는, 투명 기판 및 이 투명 기판상에 순차적으로 형성된 투명 도전층과 투명 코팅층으로 구성  
된 투명 2층막을 구비한 투명 도전성 기재로서, 상기 투명 도전층이 평균 입경 1~100nm의 도전성 미립자  
와 산화 규소의 바인더 매트릭스를 주성분으로 하고, 또한 상기 투명 코팅층이 탄소수 7~30의 긴사슬 알  
킬기로부터 선택된 1종류 이상의 알킬기를 포함하는 산화 규소의 바인더 매트릭스를 주성분으로 하고 있  
는 것을 특징으로 한다.

색인어

투명 도전성 기재, 코팅층, 2층막, 산화규소, 바인더 매트릭스

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 투명 기판과 그 위에 순차적으로 형성된 투명 도전층과 투명 코팅층으로 구성된 투명 2층막을  
구비하고, 예를 들어 브라운 관(CRT), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP), 형광 표시관(VFD), 액정 디스플레이  
미(LCD) 등 표시장치의 전면판등에 이용되는 투명 도전성 기재에 관한 것으로, 특히 대전 방지 또는 전계  
쉴드와 반사 방지의 기능을 갖고 또한 상기 투명 2층막의 스크래치 강도에 우수함과 동시에, 제조 비용의  
저감도 꾀할 수 있는 투명 도전성 기재와 그 제조방법 및 상기 제조방법에 이용되는 투명 코팅층 형성용  
도포액과 이 투명 도전성 기재가 적용된 표시장치에 관한 것이다.

근래의 사무자동(OA)화에 의해 사무실에 많은 OA 기기가 도입되고, OA 기기의 디스플레이를 보면서 중일  
작업을 실시하지 않으면 안되는 환경이 최근에는 드물지 않다.

그런데, OA기기의 일례로서 컴퓨터의 음극선관(상기 브라운 관이라고도 칭함: CRT) 등에 접하여 일을 실  
시하는 경우, 표시 화면이 보기 쉽고 시각 피로를 느끼게 하지 않는 것 외에, CRT 표면의 대전에 의한 먼  
지의 부착이나 전격 쇼크 등이 없는 것이 요구되고 있다. 더욱, 이것에 더하여 최근에는 CRT로부터 발생  
하는 저주파 전자파의 인체에 대한 악영향이 염려되어 이러한 전자파가 외부에 누설되지 않는 것도 CRT에  
대해서 요구되고 있다.

이와 같은 대전 방지나 전자파 누설 방지(전계 쉴드)의 대책으로서, 종래 CRT 등의 전면판 표면에 투명  
도전층을 형성하는 등의 방법이 채택되고 있다.

그리고, 이들 투명 도전층의 표면 저항으로서 대전방지용으로는  $10^4 \sim 10^6 \Omega / \square$  정도, 또 전자파 누설 방지용으로는 적어도  $10^4 \Omega / \square$  이하, 바람직하게는  $5 \times 10^4 \Omega / \square$  이하, 더욱 바람직하게는  $10^4 \Omega / \square$  이하가 요구되고 있다.

그래서, 이들 요구에 대처하기 위해 종래부터 몇가지 제안이 되고 있지만, 그 중에서도 저비용으로 낮은 표면 저항을 실현할 수 있는 방법으로서, 도전성 미립자를 용매 중에 분산한 투명 도전층 형성용 도액을 CRT의 전면 유리에 도포, 건조 후, 실리카 졸 등의 무기 바인더를 주성분으로 한 투명 코팅층 형성용 도포액을 도포하고 200℃ 정도의 온도에서 소성하는 방법이 알려져 있다.

이 투명 도전층 형성용 도액을 이용한 방법은, 진공 증착이나 스퍼터법 등 다른 투명 도전층의 형성 방법에 비해 확실히 간편하고, 제조 비용도 낮으며, 특히 유리한 방법이다.

그리고, 상기 도전성 미립자에는 주석 안티몬 산화물(ATO)이나 인듐 주석 산화물(ITO) 등의 투명 도전성 산화물 미립자 또는 금속 미립자 등이 이용되고 있다. 예를 들어, ATO가 적용된 경우, 얻어지는 막의 표면 저항은  $10^4 \sim 10^6 \Omega / \square$  정도가 되기 때문에 대전 방지용으로서 이용된다.

또, ITO를 적용한 투명 도전층 형성용 도액은 전계 절드용으로서 이용되고 있지만, 얻어지는 막의 표면 저항이  $10^4 \sim 10^6 \Omega / \square$  정도로 누설 전계를 차단하는데는 불충분하기 때문에 전계 캔슬(cancel)용의 보정 회로가 필요하다.

한편, 상기 금속 미립자가 적용된 투명 도전층 형성용 도액에서는, ITO를 이용한 도액에 비하여, 약간 막의 투과율이 낮아지지만,  $10^4 \sim 10^6 \Omega / \square$  이라는 저저항막을 얻을 수 있기 때문에, 상술한 보정회로를 이용하는 일없이 전계 절드가 가능하다.

그리고, 상기 투명 도전층 형성용 도액에 적용되는 금속 미립자로서는, 일본국 특개평 8-77832호 공보나 특개평 9-55175호 공보 등에 나타난 바와 같이, 공기중에서 산화되기 어렵고, 은, 금, 백금, 로듐, 팔라듐 등의 귀금속에 한정되어 있다. 이것은 귀금속 이외의 금속 미립자, 예를 들어, 철, 니켈, 코발트 등이 적용된 경우, 대기 분위기하에서 이들 금속 미립자의 표면에 산화물 피막이 반드시 형성되어 버리고 투명 도전층으로서 양호한 도전성을 얻을 수 없게 되기 때문이다.

또, 한편에서는 표시 화면을 보기 쉽게 하기 위해서, 전면판 표면에 방현 처리를 실시하여 화면의 반사를 억제하는 것도 실시되고 있다. 이 방현 처리는, 미세한 요철을 설치하여 표면의 확산반사를 증가시키는 방법에 의해서 이루어지지만, 이 방법을 이용한 경우 해상도가 저하되어 화질이 떨어지기 때문에 그다지 바람직한 방법이라고는 할 수 없다.

따라서, 오히려 반사광이 입사광에 대해서 파괴적 간섭을 일으키도록 투명 피막의 굴절률과 막두께를 제어하는 간섭법에 의해 방현처리를 실시하는 것이 바람직하다.

이와 같은 간섭법에 의해 저반사 효과를 얻기 때문에, 일반적으로는 고굴절률막과 저굴절률막의 광학 막 두께를 각각  $1/4\lambda$ 와  $1/4\lambda$ , 또는  $1/2\lambda$ 와  $1/4\lambda$ 로 설정한 2층 구조막이 채용되고 있고, 전술한 인듐 주석 산화물(ITO) 미립자로 이루어진 막도 이런 종류의 고굴절률막으로서 이용되고 있다.

또한, 금속에 있어서는 광학 정수( $n-ik$ ,  $n$ : 굴절률,  $i^2=-1$ ,  $k$ : 상쇄 계수) 중,  $n$ 의 값은 작지만  $k$ 의 값이 ITO 등과 비교하여 극단적으로 크기 때문에, 금속 미립자로 이루어진 투명 도전층을 이용한 경우에도, ITO(고굴절률막)와 같이 2층 구조막으로 빛의 간섭에 의한 반사 방지 효과를 얻을 수 있다.

또, 근래 이런 종류의 투명 도전성 기재에는 상술한 양호한 도전성, 저반사를 등의 여러 특성에 더하여 표시 화면이 더욱 보기 쉬워지도록 그 투과율을 100%보다 낮은 소정 범위(40~75%)로 조정하여 화상의 콘트라스트를 향상시키는 특성도 요청되고 있고, 이 경우 상기 투명 도전층 형성용 도액에 착색 안료 미립자 등을 배합하는 것도 행해지고 있다.

더욱 최근 이들의 투명 도전층의, 내수성이나, 내염수성, 방오처리로서, 막에 방수성을 부여하는 시도도 행해져 오고 있다.

이와 같이 투명 도전층과 투명 코팅층으로 구성된 투명 2층막을 갖는 투명 도전성 기재는, 상술한 바와 같이 투명 도전층 형성용 도액을 투명 기판상에 도포, 건조한 후, 실리카 졸 등을 주성분으로 하는 투명 코팅층 형성용 도포액을 도포하고 200℃ 정도의 가열 처리를 실시하여 제조되고 있다.

그리고, 상기 투명 코팅층은 산화규소를 주성분으로 하고 있기 때문에, 200℃ 정도의 가열 처리에 의해 비교적 고강도인 막으로서 형성된다.

그러나, CRT의 제조 메이커에 따라서는, 설비면 등의 제약으로부터 상기 가열 처리온도를 160℃ 정도의 조건에서 밖에 실시할 수 없는 경우가 있고, 저온 가열에 기인하여 투명 코팅층의 강도가 불충분해지는 일이 있었다.

마찬가지로, 상기 귀금속 미립자가 적용된 투명 도전층 형성용 도액에 있어서는, 얻어진 투명 2층막의 피막 강도가 불충분해졌다. 이것은 ITO 등의 도전성 산화물 미립자와 비교하여 귀금속 미립자는 화학적으로 불활성이며, 귀금속 미립자와 무기 바인더 매트릭스간의 결합이 그다지 강하지 않기 때문에, 투명 2층막의 피막 강도가 저하되는 것이라고 생각된다.

#### 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 이와 같은 문제점에 착안된 것으로, 그 목적은 대전 방지 또는 전계 절드와 반사 방지의 기능을 갖고, 투명 2층막의 스크래치 강도(즉, 피막 강도)가 우수해짐과 동시에, 제조 비용의 저감도 꾀할 수 있는 투명 도전성 기재와 그 제조방법 및 상기 제조방법에 이용되는 투명 코팅층 형성용 도포액과 이 투명 도전성 기재가 적용된 표시장치를 제공하는데 있다.

즉, 청구항 1에 따른 발명은,

투명 기판, 및 이 투명 기판상에 순차적으로 형성된 투명 도전층과 투명 코팅층으로 구성된 투명 2층막을 구비한 투명 도전성 기재에 있어서,

상기 투명 도전층이 평균 입경 1~100nm의 도전성 미립자와 산화 규소의 바인더 매트릭스를 주성분으로 하고, 또한 상기 투명 코팅층이 탄소수 7~30의 긴사슬 알킬기로부터 선택된 1종류 이상의 알킬기를 포함 하는 산화 규소의 바인더 매트릭스를 주성분으로 하고 있는 것을 특징으로 하는 것이다.

또한, 청구항 2에 따른 발명은,

제1항의 발명에 따른 투명 도전성 기재를 전제로 하고,

상기 도전성 미립자가 투명 도전성 산화물 미립자 및/또는 귀금속 미립자인 것을 특징으로 하며,

청구항 3에 따른 발명은,

제2항의 발명에 따른 투명 도전성 기재를 전제로 하고,

상기 투명 도전성 산화물 미립자가 인듐 주석 산화물 또는 주석 안티몬 산화물인 것을 특징으로 한다.

또한, 청구항 4에 따른 발명은,

제2항의 발명에 따른 투명 도전성 기재를 전제로 하고,

상기 귀금속 미립자가, 금, 은, 백금, 팔라듐, 로듐, 루테튬으로부터 선택된 귀금속의 미립자, 이들 귀금 속의 합금 미립자, 또는 은을 제외한 상기 귀금속에 의해 표면이 코팅된 귀금속 코팅 은 미립자 중 어느 하나인 것을 특징으로 하며,

청구항 5에 따른 발명은,

제4항의 발명에 따른 투명 도전성 기재를 전제로 하고,

상기 귀금속 코팅 은 미립자가 금 또는 백금 단독체 또는 금과 백금의 복합체가 코팅된 은 미립자인 것을 특징으로 하는 것이다.

계속하여, 청구항 6~11에 따른 발명은 상기 투명 도전성 기재의 제조방법을 특정한 발명에 관한 것이다.

즉, 청구항 6에 따른 발명은,

제1항의 발명에 따른 투명 도전성 기재의 제조방법을 전제로 하고,

용매와 이 용매에 분산된 평균 입경 1~100nm의 도전성 미립자를 주성분으로 하는 투명 도전층 형성용 도 액을 투명 기판상에 도포하고 계속하여 탄소수 7~30의 긴사슬 알킬기로부터 선택된 1종류 이상의 알킬기 를 갖는 알킬기 함유 화합물이 포함된 실리카 졸을 이루어진 무기 바인더를 주성분으로 하는 투명 코팅층 형성용 도포액을 도포한 후, 가열처리하는 것을 특징으로 하는 것이다.

또한, 청구항 7에 따른 발명은,

제6항의 발명에 따른 투명 도전성 기재의 제조방법을 전제로 하고,

상기 도전성 미립자가 투명 도전성 산화물 미립자 및/또는 귀금속 미립자인 것을 특징으로 하고,

청구항 8에 따른 발명은,

제7항의 발명에 따른 투명 도전성 기재의 제조방법을 전제로 하고,

상기 투명 도전성 산화물 미립자가 인듐 주석 산화물 또는 주석 안티몬 산화물인 것을 특징으로 하고 있 다.

계속하여 청구항 9에 따른 발명은,

제7항의 발명에 따른 투명 도전성 기재의 제조방법을 전제로 하고,

상기 귀금속 미립자가, 금, 은, 백금, 팔라듐, 로듐, 루테튬으로부터 선택된 귀금속 미립자, 이들 귀금속 의 합금 미립자, 또는, 은을 제외한 상기 귀금속에 의해 표면이 코팅된 귀금속 코팅 은 미립자 중 어느 하나인 것을 특징으로 하고,

또한, 청구항 10에 따른 발명은,

제9항의 발명에 따른 투명 도전성 기재의 제조방법을 전제로 하고,

상기 귀금속 코팅 은 미립자가 금 또는 백금 단독체 또는 금과 백금의 복합체가 코팅된 은 미립자인 것을 특징으로 한다.

청구항 11에 따른 발명은,

제6항 내지 제10항 중 어느 한 항의 발명에 따른 투명 도전성 기재의 제조방법을 전제로 하고,

상기 투명 도전층 형성용 도액에 실리카 졸을 주성분으로 하는 무기 바인더가 포함되어 있는 것을 특징으 로 하는 것이다.

또한 청구항 12 또는 13에 따른 발명은 상기 투명 도전성 기재의 제조방법에 이용되는 투명 코팅층 형성 용 도포액을 특정한 발명에 관한 것이다.

즉, 청구항 12에 따른 발명은,

제6항의 발명에 따른 투명 도전성 기재의 제조방법에 적용되는 투명 코팅층 형성용 도포액을 전제로 하고,

용매, 실리카 졸로 이루어지는 무기 바인더 및 탄소수 7~30의 긴사슬 알킬기로부터 선택된 1종류 이상의 알킬기를 갖는 알킬기 함유 화합물을 주성분으로 하고, 상기 무기 바인더와 알킬기 함유 화합물의 배합 비율이 무기 바인더 100중량부에 대해 알킬기 함유 화합물 0.1~20중량부인 것을 특징으로 하며,

청구항 13에 따른 발명은,

제12항의 발명에 따른 투명 도전성 기재의 제조방법에 적용되는 투명 코팅층 형성용 도포액을 전제로 하고,

상기 알킬기 함유 화합물이 분자내에서 가수분해성 알콕시 시릴기 또는 이 기가 가수분해되어 생성한 관능기를 가지는 화합물인 것을 특징으로 한다.

또한 청구항 14에 따른 발명은,

장치 본체와 그 전면측에 배치된 전면판을 구비한 표시장치를 전제로 하고,

상기 전면판으로서 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 투명 도전성 기재가 그 투명 2층 막층을 외면으로 하여 조립되어 있는 것을 특징으로 하는 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

이하, 본 발명의 실시형태에 대해서 상세하게 설명한다.

본 발명은, 투명 기판상에 순차적으로 형성된 투명 도전층과 투명 코팅층으로 구성된 투명 2층막을 구비한 투명 도전성 기재에 있어서, 상기 투명 2층막의 피막 강도, 특히 스크래치 강도의 개선을 목적으로 하고 있다. 즉, 상기 투명 2층막의 표면도 미시적으로 보면 미세한 요철이 존재하고 이들 요철이 스크래치 강도를 저하시키는 하나의 요인이 되고 있다.

여기서, 스크래치 강도라는 것은, 문자 그대로 내찰과강도이고, 예를 들어 스텝-올 시험, 연필 강도, 다이아몬드 스크래치 시험 등으로 평가할 수 있다.

그리고, 본 발명은 상기 투명 코팅층에 있어서 이것을 긴사슬 알킬기를 포함한 산화규소의 바인더 매트릭스로 구성했을 경우, 투명 2층막의 스크래치 강도를 현저히 향상할 수 있는 것을 발견하였고 이에 완성되었다. 즉, 긴사슬 알킬기는 상당히 소수성이 높기 때문에, 투명 코팅층 형성용 도포액의 도포 건조시에 그 일부가 산화규소를 주성분으로 하는 투명 코팅층의 외표면에 배향하고 그 배향한 긴사슬 알킬기의 작용으로 피막의 윤활성을 높일 수가 있다. 그리고, 피막의 윤활성이 높아짐으로써 미세한 요철이 투명 코팅층 표면에 만일 존재해도 그 스크래치 강도를 향상할 수 있는 것이라고 생각된다. 또, 소수성 긴사슬 알킬기의 막 외표면으로의 상기 배향에 의해 막에 방수성도 부여된다.

여기서, 상기 긴사슬 알킬기는, 그 탄소수가 7~30인 것을 필요로 한다(청구항 1). 탄소수가 7 미만이라면 투명 코팅층 외표면으로의 상기 배향이 적거나, 만일 배향하더라도 긴사슬 알킬기가 갖는 윤활 작용 자체가 불충분해지고, 스크래치 강도를 향상시키는 효과가 적어 실용적이지 않기 때문이다. 또한, 상기 탄소수가 30을 넘으면, 긴사슬 알킬기를 갖는 알킬기 함유 화합물의 투명 코팅층 형성용 도포액에 대한 용해성이나 투명 코팅층 형성용 도포액의 도포성에 문제를 일으킬 가능성이 있어 바람직하지 않기 때문이다.

또한, 상기 알킬기 함유 화합물이, 분자내에 가수분해성 알콕시 시릴기 또는 이 기가 가수분해하여 생성한 관능기  $[-SiR_x(OR)_{3-x}]$ , R 및  $R_2 : C_2H_5$ ,  $n=0\sim4$ ,  $x=0\sim2$ ,  $y=3-x$ 를 가지면, 상기 가수분해한 알콕시 시릴기가 실리카와 강력하게 결합하기 때문에 투명 코팅층 표면에 배향한 긴사슬 알킬기 부분과 산화규소의 바인더 매트릭스와의 결합이 강고해진다.

예를 들어, 하기 비교예 1에 있어서 금-은 2 성분계 미립자와 산화규소 바인더 매트릭스로 이루어지는 투명 2층막의 연필 경도가 6인데 비하여, n-데실( $C_{10}H_{21}$ ,-)와 트리메틸 시릴기  $[-Si(OC_2H_5)_3]$  (실제로는, 투명 코팅층 형성용 도포액 중에서 가수분해된 기  $[-Si(OH)_3]$ 가 생김)를 포함한 산화규소의 바인더 매트릭스가 적용된 실시예 1의 투명 2층막의 경우에는 8의 연필 경도가 되어, 우수한 스크래치 강도를 나타내고 있다.

여기서, 투명 코팅층 형성용 도포액내에 있어서의 탄소수 7~30의 긴사슬 알킬기로부터 선택된 1종류 이상의 알킬기를 갖는 알킬기 함유 화합물의 배합 비율은, 실리카 졸내의 무기 바인더( $SiO_2$ ) 100중량부에 대해 알킬기 함유 화합물 0.1~20중량부가 좋고, 바람직하게는 0.3~10중량부가 좋다. 상기 알킬기 함유 화합물이 0.1 중량부 미만이면 상기 긴사슬 알킬기의 효과가 충분하지 않고, 20중량부를 초과하면 바인더 매트릭스 자체의 강도가 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

또, 본 발명에 있어서의 상기 도전성 미립자는 그 평균 입경이 1~100nm인 것을 필요로 한다(청구항 1). 1nm 미만인 경우, 이 미립자의 제조는 곤란하고, 100nm를 초과하면 형성되는 투명 도전층에 있어 가시광선의 산란이 커지기 때문에 막의 헤이즈값이 너무 비싸져서 실용적이지 않기 때문이다.

또한, 여기서 말하는 평균 입경이라는 것은, 투과 전자현미경(TEM)으로 관찰되는 미립자의 평균 입경을 나타내고 있다.

그리고, 본 발명의 투명 도전층 형성용 도포액에 포함되는 상기 도전성 미립자에는 투명 도전성 산화물 미립자 및/또는 귀금속 미립자가 적용되고(청구항 2, 7), 상기 투명 도전성 산화물 미립자에는 인듐 주석 산화물 또는 주석 안티몬 산화물 도전성 산화물 미립자(청구항 3, 8)가, 또한, 상기 귀금속 미립자에는,

금, 은, 백금, 팔라듐, 로듐, 루테튬으로부터 선택된 귀금속의 미립자, 이들 귀금속의 합금 미립자, 또는, 은을 제외한 상기 귀금속에 의해 표면이 코팅된 귀금속 코팅 은 미립자의 어느 하나를 적용할 수 있다(청구항 4, 9).

여기서, 은, 금, 백금, 로듐, 팔라듐, 루테튬 등의 비저항을 비교했을 경우, 백금, 로듐, 팔라듐, 루테튬의 비저항은, 각각 10.6, 5.1, 10.8, 6.71  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 이고, 은, 금의 1.62, 2.2  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 에 비해 높기 때문에, 표면 저항이 낮은 투명 도전층을 형성하는데는 은 미립자나 금 미립자를 적용하는 편이 유리하다고 생각된다.

단, 은 미립자가 적용되었을 경우, 황화나 식염수에 의한 열화가 격렬하다는 내후성의 면으로부터 용도가 제한되고, 또한 금 미립자가 적용된 경우에는 상기 내후성의 문제는 없어지지만, 비용면을 고려하면 반드시 최적이라고는 말할 수 없다.

거기서, 은 미립자의 표면에 은 이외의 귀금속을 코팅한 미립자를 이용할 수도 있다. 예를 들어, 본 발명자는, 표면에 금 또는 백금 단독체 또는 금과 백금의 복합체가 코팅된 평균 입경 1~100nm의 귀금속 코팅 은 미립자(청구항 5, 10)를 적용한 투명 도전층 형성용 도액과 그 제조방법을 이미 제안하고 있다(일본국 특개평 11-228872호 공보 및 일본국 특허평 11-356343호 명세서 참조).

또한, 상기 귀금속 코팅 은 미립자에 있어서, 백금의 전기 저항은 상술한 바와 같이 은, 금에 비해 약간 높기 때문에, 투명 도전막의 표면 저항으로서는, Ag-Pt계, Ag-Au-Pt계에 비해 Ag-Au계가 바람직하다. 그러나, 금 또는 백금 단독체 또는 금과 백금의 복합체 재료는 상기 은 미립자 표면의 코팅층으로서 적용되고 있기 때문에 상기 Ag-Pt계나 Ag-Au-Pt계를 적용하여도 은의 양호한 도전성을 실용 수준 이하가 될 정도로 현저하게 손상시키는 일도 없다.

다음에, 상기 귀금속 코팅 은 미립자에 있어서, 금 또는 백금 단독체 또는 금, 백금 복합체의 코팅량은, 은 100중량부에 대해 5중량부 이상 1900중량부의 범위로 설정하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 100중량부 이상 900중량부의 범위로 설정하면 좋다. 금 또는 백금 단독체 또는 금, 백금 복합체의 코팅량이 5 중량부 미만이라면 자외선등의 영향에 의한 악열화가 쉽게 일어나 코팅의 보호 효과를 보지 못하고, 반대로 1900중량부를 초과하면 귀금속 코팅 은 미립자의 생산성이 악화될과 동시에 비용적으로도 문제가 있기 때문이다.

그리고, 은 미립자의 표면에 금 또는 백금 단독체 또는 금과 백금의 복합체를 코팅하면, 귀금속 코팅 은 미립자 내부의 은이, 금 또는 백금 단독체 또는 금과 백금의 복합체에 의해 보호되기 때문에, 내후성, 내약품성, 내자외선성 등이 현저하게 개선된다.

다음에, 본 발명에 있어서 이용되는 귀금속 미립자, 투명 도전성 산화물 미립자가 도전성 미립자로서 적용된 투명 도전층 형성용 도액은, 예를 들어, 각각 하기 방법으로 이것을 제조할 수가 있다.

즉, 귀금속 미립자가 적용된 투명 도전층 형성용 도액에 대해서는, 기존의 방법 [예를 들어, Carey-Lea법, Am.J.Sci., 37, 47(1889), Am.J.Sci., 38(1889)]에 의해, 은 미립자의 콜로이드 분산액을 조제한 후, 이 분산액에 허드라진 등의 환원제와 금산염의 용액을 가하는 것으로, 은 미립자에 대해 금 코팅을 실시하고 귀금속 코팅 은 미립자 분산액을 얻을 수 있다. 또한, 필요에 의해 금 코팅 공정으로, 은 미립자의 콜로이드 분산액, 금산염 용액의 한쪽 또는 쌍방으로 소량의 분산제를 가하여도 된다.

이 후, 투석, 전기투석, 이온교환, 한계 밖 여과등의 방법으로, 분산액내의 전해질 농도를 내리는 것이 바람직하다. 이것은, 전해질 농도를 내리지 않으면 콜로이드는 전해질로 일반적으로 응집되어 버리기 때문이다. 이 현상은, Schulze-Hardy칙이라고 해도 알려져 있다.

그리고, 최종적으로는 귀금속 코팅 은 미립자 분산액으로부터의 농축, 유기용제 등의 첨가에 의한 성분 조정(미립자 농도, 수분 농도 등) 등이 되고 귀금속 코팅 은 미립자 함유 도액이 조제된다.

또, 투명 도전성 산화물 미립자가 적용된 투명 도전층 형성용 도액에 대해서는, 용매에 인듐 주석 산화물(ITO) 미립자, 안티몬 주석 산화물(ATO) 미립자 등의 투명 도전성 산화물 미립자와 분산제를 더한 후, 페인트 셰이커(shaker), 비즈 밀, 초음파 등을 이용하여 분산처리를 실시해 도전성 산화물 미립자 분산액을 얻는다. 이 분산액에 유기용제 등을 첨가하여 성분 조정(미립자 농도 등) 등을 실시하고 투명 도전성 산화물 미립자 함유하는 투명 도전층 형성용 도액이 조제된다.

이와 같이 하여 조제된 귀금속 미립자 또는 투명 도전성 산화물 미립자 등의 도전성 미립자가 포함된 투명 도전층 형성용 도액을 이용하여 투명 기판상에 상기 투명 2층막을 형성하는데 이하의 방법으로 이것을 실시할 수 있다.

즉, 용매와 이 용매에 분산된 평균 입경 1~100nm의 도전성 미립자를 주성분으로 하는 투명 도전층 형성용 도액을, 유리 기판, 플라스틱 기판 등의 투명 기판상에 스프레이 코팅, 스핀 코팅, 와이어 바 코팅, 닥터 블레이드 코팅 등의 수법에서 도포하고 필요에 따라서 건조한 후, 탄소수 7~30의 긴사슬 알킬기로부터 선택된 1종류 이상의 알킬기를 가지는 알킬기 함유 화합물이 포함된 실리카 졸을 주성분으로 하는 투명 코팅층 형성용 도포액을 상술한 수법에 의해 오버코팅한다.

계속하여 오버코팅한 후, 예를 들어 50~250°C 정도의 온도로 가열 처리를 가해 오버코팅한 투명 코팅층 형성용 도포액의 경화를 실시해 상기 투명 2층막을 형성한다(청구항 6).

여기서, 상기 알킬기 함유 화합물이 포함된 실리카 졸을 주성분으로 하는 투명 코팅층 형성용 도포액을 상술한 수법에 의해 오버코팅했을 때, 미리 도포된 도전성 미립자를 주성분으로 하는 투명 도전층 형성용 도액에 의해 형성된 도전성 미립자층의 간격에, 오버코팅한 상기 실리카 졸액(탄소수 7~30의 긴사슬 알킬기로부터 선택된 1종류 이상의 알킬기를 가지는 알킬기 함유 화합물이 포함된 이 실리카 졸액)은 가열 처리에 의해 상기 알킬기를 포함한 산화규소를 주성분으로 하는 바인더 매트릭스가 된다)이 깊이 스며들며, 최종적으로 바인더 매트릭스가 기판 및 도전성 미립자와 강고하게 결합되는 것으로, 도전성의 향상, 피막 강도의 향상, 내후성의 더욱 우수한 향상이 동시에 달성된다.

또한, 투명 2층막의 반사율은, 도전성 미립자가 바인더 매트릭스 중에 분산된 투명 도전층과 투명 코팅층의 투명 2층막 구조에 의해 투명 2층막의 반사율을 큰폭으로 저하시킬 수 있다.

그리고, 상기 투명 2층막의 반사, 투과 등의 광학 특성은, 긴사슬 알킬기를 포함하지 않는 산화규소의 바인더 매트릭스를 이용해도, 상기 긴사슬 알킬기를 포함한 경우와 같은 우수한 특성을 나타낸다. 그 이유에 대해서는, 긴사슬 알킬기를 산화규소의 바인더 매트릭스에 도입해도, 바인더 매트릭스의 광학 정수가 거의 변화하지 않기 때문이라고 생각된다.

여기서, 탄소수 7~30의 긴사슬 알킬기로부터 선택된 1종류 이상의 알킬기를 갖는 알킬기 함유 화합물이 포함된 이 실리카 콜로이드는, n-옥틸트리메톡시실란, n-옥틸트리에톡시실란, n-데실트리메톡시실란, n-헥사데실트리메톡시실란, n-옥타데실트리메톡시실란, n-옥타데실테트라메톡시실란, n-옥타데실트리에톡시실란 등의 알킬기 함유 실리콘 화합물과 오르소 알킬 실리케이트 물과 산촉매를 가하여 가수분해하고 탈수 중축합반응을 진행시킨 중합물, 또는 이미 4~5량체까지 중합을 진행시킨 시판의 알킬 실리케이트 용액에 물과 산촉매를 가하여 더욱 가수분해와 탈수 중축합 반응을 진행시킨 중합물(실리카 졸)에 상기 알킬기 함유 실리콘 화합물을 첨가한 혼합물 등을 이용할 수 있다.

상기 알킬기 함유 실리콘 화합물의 알킬기 시달기 부분은, 실리카 졸에 첨가되면 수시간~몇일 이내에는 가수분해되지만, 상기 투명 코팅층 형성용 도포액은 이 가수분해 후에 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 탈수 중축합반응이 진행되면 용액 점도가 상승하여 최종적으로는 고화되어 버리기 때문에, 탈수 중축합 반응의 정도에 대해서는, 유리 기판이나 플라스틱 기판 등의 투명 기판상에 도포 가능한 상한 점도 이하의 곳에 조제한다. 다만, 탈수 중축합 반응의 정도는 그 이하의 수준이면 특별히 지정되지 않는다.

그리고, 상기 긴사슬 알킬기를 포함한 알킬 실리케이트 가수 분해 중합물은, 투명 2층막의 가열 소성시에 탈수 중축합반응 반응이 거의 완결되고 딱딱한 실리케이트막(탄소수 7~30의 긴사슬 알킬기로부터 선택된 1종류 이상의 알킬기를 포함한 산화규소의 바인더 매트릭스를 주성분으로 하는 막)이 된다.

또한, 탄소수 7~30의 긴사슬 알킬기로부터 선택된 1종류 이상의 알킬기를 갖는 알킬기 함유 화합물이 포함된 상기 실리카 졸에, 불화 마그네슘 미립자, 알루미나 졸, 티타니아 졸, 지르코니아 졸 등을 가하여 투명 코팅층의 굴절률을 조절하여 투명 2층막의 반사율을 바꾸는 것도 가능하다.

또, 상기 투명 도전층의 형성 공정에 있어서, 용매와 이 용매에 분산된 평균 입경 1~100nm의 도전성 미립자에 대하여 바인더 매트릭스를 구성하는 무기 바인더 성분으로서의 실리카 졸액을 배합한 투명 도전층 형성용 도액을 이용해도 좋다(참고한 11). 이 경우도, 실리카 졸액이 포함되는 투명 도전층 형성용 도액을 도포하고 필요에 따라서 건조시킨 후에 투명 코팅층 형성용 도포액을 상술한 방법에 의해 오버코팅하는 것으로, 동일한 투명 2층막을 얻을 수 있다.

게다가 상기 투명 도전층의 형성 공정에 있어서, 용매와 이 용매에 분산된 평균 입경 1~100nm의 도전성 미립자에 대하여 고분자 수지를 배합한 투명 도전층 형성용 도액을 이용해도 좋다. 고분자 수지를 첨가하면, 투명 도전층 형성용 도액중의 도전성 미립자가 안정화되어 투명 도전층 형성용 도액의 포트 라이프를 길어지게 할 수 있다. 단, 얻어진 투명 도전막의 강도, 내후성이 약간 나빠지는 경향이 있기 때문에, 고분자 수지의 적용시에는 주의를 필요로 한다.

또한, 상기 투명 2층막의 투과율을 100%보다 낮은 소정 범위(40~75%)로 조정하여 표시 화면을 보기 쉽게 하기 위해 상기 투명 도전층 형성용 도액에 착색 안료 미립자 등을 배합해도 좋다. 상기 유색 안료 미립자에는, 예를 들어, 카본, 티탄 블랙, 질화 티탄, 복합 산화물 안료, 코발트 바이올렛, 올리브델 오렌지, 군청, 감청, 퀴나크리논계 안료, 안트라퀴논계 안료, 페릴렌계 안료, 이소인돌리논계 안료, 아조계 안료 및 포타로시아닌계 안료 등으로부터 선택된 1종 이상의 미립자를 이용할 수 있다.

전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 투명 도전성 기재는 종래보다 뛰어난 피막 강도와 내후성을 가져, 뛰어난 반사 방지 효과와 투과 광선 프로파일을 가진다. 동시에, 대전 방지 또는 전계 절단 효과를 가지기 때문에, 예를 들어, CRT, 플라즈마 디스플레이 패널(FDP), 형광 표시관(VFD), 필드 방출 디스플레이(FED), 전계 발광 디스플레이(ELD), 액정 디스플레이(LCD) 등 표시장치의 전면판 등에 이용할 수가 있다.

#### 실시예

이하, 본 발명의 실시예를 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다. 또, 본 문중의 「%」는, 투과율, 반사율, 헤이즈 값(%)을 제외하고 「중량%」를 나타내고, 또한 「부」는 「중량부」를 나타내고 있다.

#### [실시예 1]

전술한 Carey-Lea법에 의해 은 미립자의 콜로이드 분산액을 조제했다.

구체적으로는, 9% 질산은 수용액 33g에, 23% 황산철(II) 수용액 39 g과 37.5% 구연산 나트륨 수용액 48g의 혼합액을 더한 후, 첨가물을 여과 세정한 후, 순수한 물을 가하여 은 미립자의 콜로이드 분산액(Ag: 0.15%)을 조제했다.

이 은 미립자의 콜로이드 분산액 60g에, 히드라진 1수화물( $N_2H_4 \cdot H_2O$ )의 1% 수용액 8.0g, 금산칼륨 [ $KAu(OH)_4$ ] 수용액(Au: 0.075%) 480g과 1% 고분자 분산제 수용액 0.2g의 혼합액을 교반하면서 가하여 귀금속 코팅 은 미립자의 콜로이드 분산액을 얻었다.

이 귀금속 코팅 은 미립자의 콜로이드 분산액을 미온교한 수지(미츠비시 화학 사제 상품명 다이아 미온 SK1B, SA20AP)로 탈염한 후, 한계 밖 여과를 실시하고 얻어진 귀금속 코팅 은 미립자의 농축액에, 에탄올(EA), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGM), 디아세톤알콜(DAA), 포름아미드(FA)를 가하여 귀금속 코팅 은 미립자가 포함된 투명 도전층 형성용 도액(Ag: 0.08%, Au: 0.32%, 물: 10.7%, EA: 53.8%, PGM: 25%, DAA: 10%, FA: 0.1%)를 얻었다.

얻어진 투명 도전층 형성용 도액을 투과 전자현미경으로 관찰한 결과, 귀금속 코팅 은 미립자의 평균 입

경은 7.5nm였다.

다음에, 이 투명 도전층 형성용 도액을 40°C에서 가열된 유리 기판(두께 3 mm의 소다 라임 유리) 상에, 스펀 코팅(150rpm, 60초간)한 후, 계속하여 투명 코팅층 형성용 도포액을 스펀 코팅(150rpm, 60초간)하고, 더욱 180°C, 20분간 경화시켜, 귀금속 코팅 은 미립자와 산화 규소의 바인더 매트릭스로 이루어진 투명 도전층과 긴사를 알킬기가 포함된 산화 규소를 주성분으로 하는 실리콘이트막으로 이루어진 투명 코팅층으로 구성된 투명 2층막 부착된 유리 기판, 즉, 실시예 1에 따른 투명 도전성 기재를 얻었다.

여기서, 상기 투명 코팅층 형성용 도포액은, 이하와 같이 하여 얻고 있다.

우선, 메틸 실리콘이트 51(고루코토 사제 상품명)을 19.6부, 에탄올 57.8부, 1% 초산 수용액 7.9부, 순수한 물 14.7부를 이용하여  $\text{SiO}_2$ (산화 규소) 고형분이 10%이고, 중량 평균분자량이 1190인 것을 조제하고, 최종적으로  $\text{SiO}_2$  고형분이 0.8%가 되도록 이소프로필 알코올(IPA)과 n-부탄올(NBA)의 혼합물(IPA/NBA=3/1)에 의해 희석하여 실리카 졸액을 얻었다. 이 실리카 졸액에, 실리카 졸액 중의 무기 바인더( $\text{SiO}_2$ ) 100 중량부에 대해 n-데실트리메톡시실란 [ $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ] 이 0.3 중량부가 되도록 첨가하여 투명 코팅층 형성용 도포액을 얻었다.

그리고, 유리 기판상에 형성된 투명 2층막의 막특성(표면 저항, 가시광선 투과율, 투과율의 표준 편차, 헤이즈값, 바텀 반사율/바텀 파장, 연필 경도)을 하기 표 1에 나타낸다.

또한, 상기 바텀 반사율이라는 것은 투명 도전성 기재의 반사 프로파일에 있어서 극소의 반사율을 말하고 바텀 파장이라는 것은 반사율이 극소에 있어서의 파장을 의미하고 있다.

또, 상기 연필 경도는, 투명 2층막 표면에 하중 1kgf하에서 H~9H 경도의 연필로 라인을 그어 손상을 관찰하여 평가했다.

또한, 하기 표 1에 있어서, 가시광선 파장역(380~780nm)의 5nm 간격의 각 파장에 있어서의 투명 기판(유리 기판)을 포함하지 않는 투명 2층막만의 투과율은, 하기와 같이 구할 수 있다. 즉,

$$\text{투명 기판을 포함하지 않는 투명 2층막 만의 투과율}(\%) \\ = \{(\text{투명 기판마다 측정된 투과율})/(\text{투명 기판의 투과율})\} \times 100$$

여기서, 본 명세서에 있어서는 특별히 언급하지 않는 한, 투과율로서는 투명 기판을 포함하지 않는 투명 2층막만의 투과율의 값을 이용하고 있다.

또, 투명 2층막의 표면 저항은, 미츠비시 화학(주) 제의 표면 저항계(로레스타 AP MCP-T400)를 이용하여 측정했다.

또한, 상기 헤이즈값과 가시광선 투과율은, 무라카미 색채 기술 연구소제 헤이즈메이타(HR-200)를 이용하여 측정하고, 상기 반사율과 투과율의 표준 편차는 히타치 제작소(주) 제 분광 광도계(U-4000)를 이용해 측정하였다. 또한, 도전성 미립자인 귀금속 코팅 은 미립자의 입경은 일본 전자제의 투과 전자현미경으로 평가하였다.

#### [실시예 2]

실시예 1에 있어서의 투명 코팅층 형성용 도포액을, 실리카 졸액 중의 무기 바인더( $\text{SiO}_2$ ) 100중량부에 대해 n-데실트리메톡시실란이 1.0중량부가 되도록 첨가하여 얻은 것 이외는 실시예 1과 동일하게 실시하고 도전성 미립자인 귀금속 코팅 은 미립자와 산화 규소의 바인더 매트릭스로 이루어진 투명 도전층과 긴사를 알킬기가 포함된 산화 규소를 주성분으로 하는 실리콘이트막으로 이루어진 투명 코팅층으로 구성된 투명 2층막 부착된 유리 기판, 즉, 실시예 2에 따른 투명 도전성 기재를 얻었다.

유리 기판상에 형성된 투명 2층막의 상기 막특성을 하기 표 1에 나타낸다.

#### [실시예 3]

실시예 1에 있어서의 투명 코팅층 형성용 도포액을, 실리카 졸액중의 무기 바인더( $\text{SiO}_2$ ) 100중량부에 대해 n-데실트리메톡시실란이 5.0 중량부가 되도록 첨가해 얻은 것 이외는 실시예 1과 동일하게 실시하고 도전성 미립자인 귀금속 코팅 은 미립자와 산화 규소의 바인더 매트릭스로 이루어진 투명 도전층과 긴사를 알킬기가 포함된 산화 규소를 주성분으로 하는 실리콘이트막으로 이루어진 투명 코팅층으로 구성된 투명 2층막 부착된 유리 기판, 즉, 실시예 3에 따른 투명 도전성 기재를 얻었다.

유리 기판상에 형성된 투명 2층막의 상기 막특성을 하기 표 1에 나타낸다.

#### [실시예 4]

실시예 2에 있어서, 투명 도전층 형성용 도액 100중량부에 마크릴계 고분자 수지 0.01 중량부를 첨가한 것 이외는 실시예 2와 동일하게 실시하고 도전성 미립자인 귀금속 코팅 은 미립자, 고분자 수지와 산화 규소의 바인더 매트릭스로 이루어진 투명 도전층과 긴사를 알킬기가 포함된 산화 규소를 주성분으로 하는 실리콘이트막으로 이루어진 투명 코팅층으로 구성된 투명 2층막 부착된 유리 기판, 즉, 실시예 4에 따른 투명 도전성 기재를 얻었다.

유리 기판상에 형성된 투명 2층막의 상기 막특성을 하기 표 1에 나타낸다.

#### [실시예 5]

실시예 1에 있어서의 투명 코팅층 형성용 도포액을, 실리카 졸액중의 무기 바인더( $\text{SiO}_2$ ) 100중량부에 대해 n-옥틸트리메톡시실란 [ $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ] 이 0.5중량부가 되도록 첨가하여 얻은 것 이외는 실시예 1과 동일하게 실시하고 도전성 미립자인 귀금속 코팅 은 미립자와 산화 규소의 바인더 매트릭스로 이루어진 투명

도전층과 간사층 알킬기가 포함된 산화 규소를 주성분으로 하는 실리케이트막으로 이루어진 투명 코팅층으로 구성된 투명 2층막 부착된 유리 기판, 즉, 실시예 5에 따른 투명 도전성 기재를 얻었다.

유리 기판상에 형성된 투명 2층막의 상기 막특성을 하기 표 1에 나타낸다.

[실시예 6]

실시예 1에 있어서의 투명 코팅층 형성용 도포액을, 실리카 졸액중의 무기 바인더( $\text{SiO}_2$ ) 100중량부에 대해 n-옥틸트리메톡시실란이 1.0 중량부가 되도록 첨가하여 얻은 것 이외는 실시예 1과 동일하게 실시하고 도전성 미립자인 귀금속 코팅 은 미립자와 산화 규소의 바인더 매트릭스로 이루어진 투명 도전층과 간사층 알킬기가 포함된 산화 규소를 주성분으로 하는 실리케이트막으로 이루어진 투명 코팅층으로 구성된 투명 2층막 부착된 유리 기판, 즉, 실시예 6에 따른 투명 도전성 기재를 얻었다.

유리 기판상에 형성된 투명 2층막의 상기 막특성을 하기 표 1에 나타낸다.

[실시예 7]

실시예 1에 있어서의 상기 투명 코팅층 형성용 도포액을, 실리카 졸액중의 무기 바인더( $\text{SiO}_2$ ) 100중량부에 대해 n-헥사데실트리메톡시실란  $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$  이 1.0중량부가 되도록 첨가해 얻은 것 이외는 실시예 1과 동일하게 실시하고 도전성 미립자인 귀금속 코팅 은 미립자와 산화 규소의 바인더 매트릭스로 이루어진 투명 도전층과 간사층 알킬기가 포함된 산화 규소를 주성분으로 하는 실리케이트막으로 이루어진 투명 코팅층으로 구성된 투명 2층막 부착된 유리 기판, 즉, 실시예 7에 따른 투명 도전성 기재를 얻었다.

유리 기판상에 형성된 투명 2층막의 상기 막특성을 하기 표 1에 나타낸다.

[실시예 8]

평균 입경 30nm의 ITO 미립자(SUPP-HX, 스미토모 금속광산(주) 제) 20.0g과 분산제 1.5g을 에탄올 78.5g과 혼합한 후, 지르코니아 비즈와 함께 페인트 셰이커 분산을 실시하고 분산 입경 105nm의 ITO 미립자 분산액을 얻었다.

이 ITO 미립자 분산액에 에탄올(EA), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGM), 디아세톤알콜(DAA)을 가하여 ITO 미립자가 포함된 투명 도전층 형성용 도액(ITO : 2.0%, EA : 82.8%, PGM : 10.0%, DAA : 5.0%)를 얻었다.

그리고, 실시예 2에 있어서 투명 도전층 형성용 도액으로서 상기 ITO 미립자가 포함된 투명 도전층 형성용 도액을 이용한 것 이외는 실시예 2와 동일하게 실시하고 도전성 미립자인 ITO 미립자와 산화 규소의 바인더 매트릭스로 이루어진 투명 도전층과 간사층 알킬기가 포함된 산화 규소를 주성분으로 하는 실리케이트막으로 이루어진 투명 코팅층으로 구성된 투명 2층막 부착된 유리 기판, 즉, 실시예 8에 따른 투명 도전성 기재를 얻었다.

유리 기판상에 형성된 투명 2층막의 상기 막특성을 하기 표 1에 나타낸다.

[비교예 1]

실시예 1에 있어서 투명 코팅층 형성용 도포액으로서 간사층 알킬기 함유 실리콘 화합물(n-데실트리메톡시실란)이 첨가되어 있지 않은 실리카 졸액을 이용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 실시하고 도전성 미립자인 귀금속 코팅 은 미립자와 산화 규소의 바인더 매트릭스로 이루어진 투명 도전층과 산화 규소를 주성분으로 하는 실리케이트막으로 이루어진 투명 코팅층으로 구성된 투명 2층막 부착된 유리 기판, 즉, 비교예 1에 따른 투명 도전성 기재를 얻었다.

유리 기판상에 형성된 투명 2층막의 상기 막특성을 하기 표 1에 나타낸다.

[비교예 2]

실시예 4에 있어서 투명 코팅층 형성용 도포액으로서 간사층 알킬기 함유 실리콘 화합물(n-데실트리메톡시실란)이 첨가되어 있지 않은 실리카 졸액을 이용한 것 이외는 실시예 4와 동일하게 실시하고 도전성 미립자인 귀금속 코팅 은 미립자, 고분자 수지와 산화 규소의 바인더 매트릭스로 이루어진 투명 도전층과 산화 규소를 주성분으로 하는 실리케이트막으로 이루어진 투명 코팅층으로 구성된 투명 2층막 부착된 유리 기판, 즉, 비교예 2에 따른 투명 도전성 기재를 얻었다.

유리 기판상에 형성된 투명 2층막의 상기 막특성을 하기 표 1에 나타낸다.

[비교예 3]

실시예 1에 있어서 투명 코팅층 형성용 도포액을, 실리카 졸액중의 무기 바인더( $\text{SiO}_2$ ) 100중량부에 대해 n-헥사데실트리메톡시실란  $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$  이 1.0중량부가 되도록 첨가해 얻은 것 이외는 실시예 1과 동일하게 실시하고 도전성 미립자인 귀금속 코팅 은 미립자와 산화 규소의 바인더 매트릭스로 이루어진 투명 도전층과 알킬기가 포함된 산화 규소를 주성분으로 하는 실리케이트막으로 이루어진 투명 코팅층으로 구성된 투명 2층막 부착된 유리 기판, 즉, 비교예 3에 따른 투명 도전성 기재를 얻었다.

유리 기판상에 형성된 투명 2층막의 상기 막특성을 하기 표 1에 나타낸다.

[비교예 4]

실시예 8에 있어서 투명 코팅층 형성용 도포액으로서 간사층 알킬기 함유 실리콘 화합물(n-데실트리메톡시실란)이 첨가되어 있지 않은 실리카 졸액을 이용한 것 이외는 실시예 8과 동일하게 실시하고 도전성 미립자인 ITO 미립자와 산화 규소의 바인더 매트릭스로 이루어진 투명 도전층과 산화 규소를 주성분으로 하는 실리케이트막으로 이루어진 투명 코팅층으로 구성된 투명 2층막 부착된 유리 기판, 즉, 비교예 4에 따



른 투명 도전성 기재를 얻었다.

유리 기판상에 형성된 투명 2층막의 상기 막특성을 표 1에 나타낸다.

[표 1a]

	미립자의 종류	금 함유량	투명 코팅층 형성용 도포액		
			알킬기 함유화합물		배합비
			알킬기	알콕시 시릴기(주1)	(주2)
실시예 1	Ag-Au	80중량%	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -	-Si(OR) <sub>3</sub>	0.3
실시예 2	Ag-Au	80중량%	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -	-Si(OR) <sub>3</sub>	1.0
실시예 3	Ag-Au	80중량%	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -	-Si(OR) <sub>3</sub>	5.0
실시예 4	Ag-Au	80중량%	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -	-Si(OR) <sub>3</sub>	1.0
실시예 5	Ag-Au	80중량%	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	-Si(OR) <sub>3</sub>	0.5
실시예 6	Ag-Au	80중량%	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	-Si(OR) <sub>3</sub>	1.0
실시예 7	Ag-Au	80중량%	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -	-Si(OR) <sub>3</sub>	1.0
실시예 8	ITO	-	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -	-Si(OR) <sub>3</sub>	1.0
비교예 1	Ag-Au	80중량%	없음	-Si(OR) <sub>3</sub>	0
비교예 2	Ag-Au	80중량%	없음	-Si(OR) <sub>3</sub>	0
비교예 3	Ag-Au	80중량%	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	-Si(OR) <sub>3</sub>	1.0
비교예 4	ITO	-	없음	-Si(OR) <sub>3</sub>	0

[표 1b]

	표면저항 (Ω/□)	가시광선 투과율(%)	투과율의 표준편차 (주3)	헤이즈 값(%)	바탕 반사율(%) / 바탕파장(nm)	연필강도
실시예 1	195	80.5	1.42	0.1	0.04/570	8H
실시예 2	192	80.1	1.46	0.1	0.09/575	8H
실시예 3	203	80.9	1.50	0.1	0.12/575	8H
실시예 4	210	80.3	1.51	0.1	0.18/565	8H
실시예 5	189	79.9	1.53	0.1	0.03/570	8H
실시예 6	197	80.5	1.45	0.1	0.08/580	8H
실시예 7	223	81.3	1.40	0	0.22/560	8H
실시예 8	15600	100	-	0.1	0.83/595	9H
비교예 1	199	80.6	1.45	0.1	0.16/570	6H
비교예 2	213	80.8	1.52	0.1	0.17/565	3H
비교예 3	193	80.1	1.47	0.1	0.06/565	6H
비교예 4	15000	100	-	0.1	0.85/590	7H

주1: R은 메틸기

주2: 무기바인더(SiO<sub>2</sub>) 100중량부에 대한 알킬기 함유 화합물의 중량부

주3: 가시광선 파장역(380~780nm)의 5nm 간격의 각 파장에 있어서의 투명기판을 포함하지 않는 투명 층 막만의 투과율(%)에 대한 값이다.

「내약품 시험」

실시예 1~7에 따른 투명 도전성 기재와 비교예 1~3에 따른 투명 도전성 기재를, 5% 식염수에 24시간 침지하고 투명 기판(유리 기판) 상에 설치한 투명 2층막의 표면 저항값, 막의 외관을 조사했지만, 변화는 볼 수 없었다.

「막의 방수성 조사」

실시예 1~8과 비교예 1, 2 및 4에 따른 투명 2층막의 방수성을, 에탄올을 함유시킨 옷감에서 2층막 표면에 에탄올을 넓게 발라 에탄올(실제로는, 공기중에 수분을 흡수하여 에탄올과 물의 혼합물)의 탄력 상태

를 보아 평가했다.

실시에 1~8의 투명 2층막은, 넓게 발른 에탄올이 급속히 구슬의 형태로 퍼져가는데 비해, 비교예 1, 2 및 4에서는 상기 구슬형태의 퍼짐은 발견되지 않았다.

「평가」

(1) 표 1에 나타난 결과로부터 명백해지는 바와 같이, 실시예 1~7에 따른 투명 2층막의 표면 저항( $\Omega/\square$ )과 가시광선 투과율은, 비교예 1~3에 따른 투명 2층막의 값과 동일하게, 매우 우수한 특성을 나타내고 있다. 또, 실시예 8과 비교예 4의 비교에 있어서도 이와 같다.

다음에, 실시예 1~7에 따른 투명 2층막의 연필 경도에 대해서는, 비교예 1~3에 따른 투명 2층막의 값(3H~6H)보다 우수하며 실시예 8과 비교예 4의 비교에 있어서도 마찬가지이었다.

즉, 각 실시예에 있어서 투명 코팅층에 탄소수 7~30의 긴사슬 알킬기가 도입된 것에 의하여 투명 2층막의 피막 강도가 큰폭으로 개선되고 있는 것이 확인된다.

(2) 또한, 상기 내약품 시험의 결과로부터, 실시예 1~7에 따른 투명 2층막은 투명 코팅층에 탄소수 7~30의 긴사슬 알킬기가 도입되어도 비교예 1~3에 따른 투명 2층막의 값과 동일하게 우수한 내후성을 가지고 있는 것도 확인된다.

(3) 「막의 방수성 조사」의 결과로부터, 실시예 1~8에 따른 투명 2층막에는, 방수성이 부여되고 있어 막내로의 수분의 침투를 막는 효과를 기대할 수 있다.

#### 발명의 효과

청구항 1~5 기재의 발명에 따른 투명 도전성 기재에 의하면,

투명 2층막의 한편을 구성하는 투명 코팅층이, 탄소수 7~30의 긴사슬 알킬기로부터 선택된 1종류 이상의 알킬기를 포함하는 산화규소의 바인더 매트릭스를 주성분으로 하고 있기 때문에, 종래의 투명 도전성 기재에 비해 우수한 피막 강도(스크래치 강도)를 갖고 또한 양호한 도전성, 내후성, 뛰어난 반사 방지 효과를 가지고 있다.

또, 청구항 6~11 기재의 발명에 따른 투명 도전성 기재의 제조방법에 의하면,

용매와 이 용매에 분산된 평균 입경 1~100nm의 도전성 미립자를 주성분으로 하는 투명 도전층 형성용 도액을 투명 기판상에 도포하고 그 다음에, 탄소수 7~30의 긴사슬 알킬기로부터 선택된 1종류 이상의 알킬기를 가지는 알킬기 함유 화합물이 포함된 실리카 졸로 이루어진 무기 바인더를 주성분으로 하는 투명 코팅층 형성용 도포액을 도포한 후, 가열처리하고 있기 때문에, 청구항 1~5에 따른 투명 도전성 기재를 저비용으로 또한 간편하게 제조할 수 있는 효과를 가지고 있다.

또한, 청구항 12~13 기재의 발명에 따른 투명 코팅층 형성용 도포액에 의하면,

용매, 실리카 졸로 이루어진 무기 바인더, 및 탄소수 7~30의 긴사슬 알킬기로부터 선택된 1종류 이상의 알킬기를 갖는 알킬기 함유 화합물을 주성분으로 하고, 상기 무기 바인더와 알킬기 함유 화합물의 배합 비율이, 무기 바인더 100중량부에 대해 알킬기 함유 화합물 0.1~20중량부로 설정되어 있기 때문에, 청구항 1~5에 따른 투명 도전성 기재의 제조에 적용할 수 있는 효과를 가지고 있다.

더욱, 청구항 14 기재의 발명에 따른 표시장치에 의하면,

전면판으로서, 청구항 1~5의 어느 하나의 기재의 투명 도전성 기재가 그 투명 2층막측을 외면으로 하여 조립되어 있기 때문에, 표시 화면의 표면 반사가 억제되고 또한 높은 대전 방지 또는 전계 실드 효과를 구비하고 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

투명 기판, 및 이 투명 기판상에 순차적으로 형성된 투명 도전층과 투명 코팅층으로 구성된 투명 2층막을 구비한 투명 도전성 기재에 있어서,

상기 투명 도전층이 평균 입경 1~100nm의 도전성 미립자와 산화 규소의 바인더 매트릭스를 주성분으로 하고, 또한 상기 투명 코팅층이 탄소수 7~30의 긴사슬 알킬기로부터 선택된 1종류 이상의 알킬기를 포함하는 산화 규소의 바인더 매트릭스를 주성분으로 하고 있는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 기재.

##### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 도전성 미립자가 투명 도전성 산화물 미립자 및/또는 귀금속 미립자인 것을 특징으로 하는 투명 도전성 기재.

##### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 투명 도전성 산화물 미립자가 인듐 주석 산화물 또는 주석 안티몬 산화물인 것을 특징으로 하는 투명 도전성 기재.

##### 청구항 4

제2항에 있어서, 상기 귀금속 미립자가, 금, 은, 백금, 팔라듐, 로듐, 루테튬으로부터 선택된 귀금속의 미립자, 이들 귀금속의 합금 미립자, 또는 은을 제외한 상기 귀금속에 의해 표면이 코팅된 귀금속 코팅 은 미립자 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 투명 도전성 기재.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 귀금속 코팅은 미립자가 금 또는 백금 단독체 또는 금과 백금의 복합체가 코팅된 미립자인 것을 특징으로 하는 투명 도전성 기재.

#### 청구항 6

제1항에 따른 투명 도전성 기재의 제조방법에 있어서,

용매와 이 용매에 분산된 평균 입경 1~100nm의 도전성 미립자를 주성분으로 하는 투명 도전층 형성용 도액을 투명 기판상에 도포하고 계속하여 탄소수 7~30의 긴사슬 알킬기로부터 선택된 1종류 이상의 알킬기를 갖는 알킬기 함유 화합물이 포함된 실리카 졸로 이루어진 무기 바인더를 주성분으로 하는 투명 코팅층 형성용 도포액을 도포한 후, 가열처리하는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 기재의 제조방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 도전성 미립자가 투명 도전성 산화물 미립자 및/또는 귀금속 미립자인 것을 특징으로 하는 투명 도전성 기재의 제조방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 투명 도전성 산화물 미립자가 인듐 주석 산화물 또는 주석 안티몬 산화물인 것을 특징으로 하는 투명 도전성 기재의 제조방법.

#### 청구항 9

제7항에 있어서, 상기 귀금속 미립자가, 금, 은, 백금, 팔라듐, 로듐, 루테튬으로부터 선택된 귀금속 미립자, 이들 귀금속의 합금 미립자, 또는, 은을 제외한 상기 귀금속에 의해 표면이 코팅된 귀금속 코팅은 미립자 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 투명 도전성 기재의 제조방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 상기 귀금속 코팅은 미립자가 금 또는 백금 단독체 또는 금과 백금의 복합체가 코팅된 미립자인 것을 특징으로 하는 투명 도전성 기재의 제조방법.

#### 청구항 11

제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 투명 도전층 형성용 도액에 실리카 졸을 주성분으로 하는 무기 바인더가 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 기재의 제조방법.

#### 청구항 12

제6항에 따른 투명 도전성 기재의 제조방법에 적용되는 투명 코팅층 형성용 도포액에 있어서,

용매, 실리카 졸로 이루어지는 무기 바인더 및 탄소수 7~30의 긴사슬 알킬기로부터 선택된 1종류 이상의 알킬기를 갖는 알킬기 함유 화합물을 주성분으로 하고, 상기 무기 바인더와 알킬기 함유 화합물의 배합 비율이 무기 바인더 100중량부에 대해 알킬기 함유 화합물 0.1~20중량부인 것을 특징으로 하는 투명 코팅층 형성용 도포액.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 상기 알킬기 함유 화합물이 분자내에서 가수분해성 알콕시 시릴기 또는 이 기가 가수분해되어 생성한 관능기를 가지는 화합물인 것을 특징으로 하는 투명 코팅층 형성용 도포액.

#### 청구항 14

장치 본체와 그 전면측에 배치된 전면판을 구비한 표시장치에 있어서,

상기 전면판으로서 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 투명 도전성 기재가 그 투명 2층 막층을 외면으로 하여 조립되어 있는 것을 특징으로 하는 표시장치.